

# **“VALORACIÓN DE LA CALIDAD DE ALGUNOS ÁRIDOS A PARTIR DE LA INTERPRETACIÓN DE SUS PROPIEDADES PUZOLÁNICAS”**

**Jorge Luis Costafreda Mustelier <sup>(1)</sup>, Benjamín Calvo Pérez <sup>(2)</sup>**

<sup>(1)</sup> Doctor Ingeniero Geólogo por la Universidad Politécnica de Madrid (ETSIM). Departamento de Ingeniería Geológica. Telf: 91 336 7025. E-mail: ([costafreda@yahoo.es](mailto:costafreda@yahoo.es)).

<sup>(2)</sup> Catedrático por la Universidad Politécnica de Madrid (ETSIM). Departamento de Ingeniería Geológica. Telf: 91 336 7069. E-mail: ([benjamin.calvo.perez@gmail.com](mailto:benjamin.calvo.perez@gmail.com)).

## **Resumen:**

Los áridos naturales y artificiales son muy abundantes, sin embargo, poseen características intrínsecas típicas que los diferencian substancialmente entre sí, en cuanto a su composición química, superficie activa en relación con la fracción granulométrica, capacidad de intercambio iónico, etc. El presente trabajo detalla el comportamiento reactivo en el tiempo de algunos materiales como escoria volcánica, zeolitas, ortocuarcitas, bentonita, andesita, toba, ceniza volcánica y tejas de arcillas calcinadas, en una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a lo largo del tiempo. La reactividad puzolánica de cada muestra obtenida mediante el cálculo de la concentración de los iones hidroxilo  $[\text{OH}^-]$  y del óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) ha permitido discriminar los mejores materiales para ser empleados como puzolanas, aportando orientación sobre su posible uso como agregados para cementos pórtland con adiciones y cementos con adiciones puzolánicas.

Palabras clave: áridos, puzolanas, interfase, disolución.

## **Introducción**

La propiedad puzolánica o puzolanicidad se determina por comparación entre la cantidad de hidróxido de calcio que contiene una disolución acuosa, en contacto con el cemento hidratado, y la cantidad de hidróxido de calcio necesaria para obtener una disolución acuosa,

saturada y de la misma alcalinidad que la anterior. El ensayo se considera positivo si la concentración de hidróxido de calcio en disolución es inferior a la concentración de saturación (norma UNE-EN 196-5:2006).

Los cementos puzolánicos son aquéllos que están compuestos de clínker, puzolana y yeso, en ellos el porcentaje de puzolana está entre el 30 y 50% (Calleja, J. 2002; Rosell, M. y Gayoso, R. 2001).

El ensayo químico de puzolanicidad, se llevó a cabo siguiendo los pasos explicados en la norma española UNE-EN 196-5:2006, de título “*Método de ensayo de cementos*”, parte 5: “*Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos*”.

## Materiales y métodos

Para llevar a cabo los trabajos de investigación que se describen en este capítulo se seleccionaron 13 muestras, procedentes de Guinea Ecuatorial, Cuba, Argentina, Honduras, España y El Salvador. Los detalles sobre la procedencia y naturaleza de los materiales estudiados se detallan en la tabla 1.

Tabla N°1: Relación de muestras analizadas en el presente trabajo.

| Nº | Muestra  | Localidad                                 |
|----|--|---|
| 1  | Escoria volcánica                                | Monte Basileo. Malabo. Guinea Ecuatorial  |
| 2  | Tejas de arcillas calcinadas y trituradas        | Provincia Santiago de Cuba. Cuba          |
| 3  | Ortocuarcitas <sup>(1)</sup>                     | Canteras Yaraví. Mar del Plata. Argentina |
| 4  | Toba <sup>(2)</sup>                              | Departamento de La Paz. Honduras          |
| 5  | Aglomerado andesítico zeolitizado <sup>(2)</sup> | Departamento de La Paz. Honduras          |
| 6  | Traquiandesita zeolitizada <sup>(2)</sup>        | Departamento de La Paz. Honduras          |
| 7  | Mordenita-clinoptilolita <sup>(3)</sup>          | San Andrés. Provincia Holguín. Cuba       |
| 8  | Mordenita-clinoptilolita <sup>(4)</sup>          | San Andrés. Provincia Holguín. Cuba       |
| 9  | Bentonita <sup>(5)</sup>                         | Cabo de Gata. Almería. España             |
| 10 | Toba dacítica <sup>(5)</sup>                     | Cabo de Gata. Almería. España             |
| 11 | Andesita piroxénica <sup>(5)</sup>               | Cabo de Gata. Almería. España             |
| 12 | Ceniza volcánica                                 | Colón. Honduras                           |
| 13 | Ceniza volcánica tobácea                         | San Salvador. El Salvador.                |

<sup>1</sup> Del Río, J.L. (2008), <sup>2</sup> Calvo, B. y Cardona G. (2007), <sup>3</sup> Földessy, J. y Costafreda, J.L. (1988), <sup>4</sup> Rizo, R. (2007); <sup>5</sup> Costafreda, J.L. (2008).

Los reactivos empleados en el ensayo químico de puzolanicidad, se describen en la norma española UNE-EN 196-5:2006.

La metodología del ensayo consiste en mezclar  $20 \pm 0,01$  g de muestra de la mezcla anhidra (75% cemento de referencia, 25% puzolana) en 100 ml de agua destilada, a una temperatura constante de 40°C, la cual se agita durante 20 segundos. Transcurridos 7 días, se filtra la disolución al vacío. Se aplica la misma metodología para los duplicados de muestras analizadas a 15 días.

El cálculo de la concentración de los iones hidroxilo  $[\text{OH}^-]$  se realizó en base a la expresión (1):

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.000 \times 0,1 \times V_3 \times f_2}{50} = 2 \times V_3 \times f_2 \quad (1)$$

Donde:

- $[\text{OH}^-]$ : es la concentración en iones hidroxilo en 1 mol/l.
- $V_3$ : es el volumen de la disolución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l) que se ha gastado en la valoración, en milímetros.
- $f_2$ : es el factor de la disolución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l).

La determinación de la concentración de óxido de calcio (CaO) se llevó a cabo según la expresión (2):

$$[\text{CaO}] = \frac{1.000 \times 0,025 \times V_4 \times f_1}{50} = 2 \times V_4 \times f_1 \quad (2)$$

Donde:

- $[\text{CaO}]$ : es la concentración en óxido de calcio, en mmol/l por litro;
- $V_4$ : es el volumen de la disolución de EDTA que se ha gastado en la valoración, en milímetros;
- $f_1$ : es el factor de la disolución de EDTA.

Para la representación gráfica de los resultados se empleó la curva isoterma de solubilidad a 40°C del hidróxido de calcio en presencia de álcalis (ver figura 1). En esta gráfica se relaciona la alcalinidad total (eje de las abscisas) con el contenido de CaO (eje de las ordenadas).

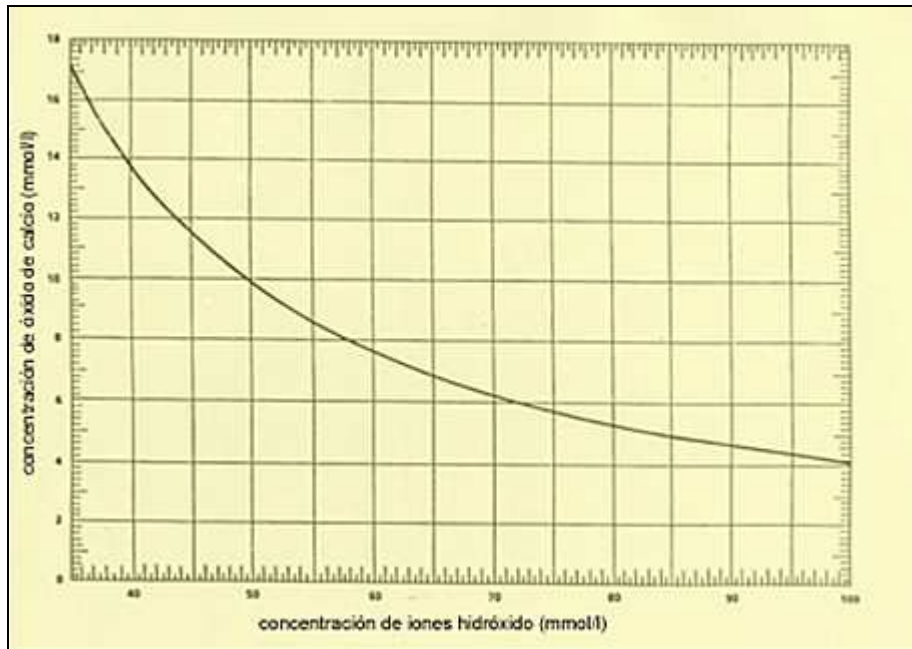


Figura N°1: Diagrama para la representación gráfica de los resultados de la puzolanicidad a diferentes edades.

Si al representar los resultados en forma de un punto, que identifica el valor medio de concentración provocado por la muestra en la disolución, éste se ubica por debajo de la curva, significa que la mezcla es puzolánica, siendo lo contrario si se encuentra por encima de la misma (ver figura 1).

El principio de este método se basa en la comparación de la cantidad de hidróxido de calcio presente en una disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, con la cantidad de hidróxido de calcio capaz de saturar un medio de la misma alcalinidad (UNE-EN 196-5:2006).

En un cemento puzolánico la concentración de hidróxido de calcio en solución es siempre menor que la concentración de saturación (UNE-EN 196-5:2006).

## Análisis y discusión de los resultados

### Resultados a 7 días:

Una vez valorados los volúmenes de HCl y EDTA consumidos, se calcularon los valores medios de la concentración de iones hidroxilo y de óxido de calcio (ver tabla 2).

Tabla N°2: consumo de HCl y EDTA por cada una de las muestras analizadas a 7 y 15 días.

| Nº | Muestra  | 7 DÍAS |       |       |      | 15 DÍAS |       |       |      |
|----|--|--------|-------|-------|------|---------|-------|-------|------|
|    |  | HCL    | EDTA  | MEDIA |      | HCL     | EDTA  | MEDIA |      |
|    |  |        |       | HCL   | EDTA |         |       | HCL   | EDTA |
| 1  | Escoria volcánica                                | 22,40  | 25,11 | 45,7  | 12,6 | 21,20   | 21,30 | 43,2  | 10,7 |
| 2  | Tejas de arcillas calcinadas y trituradas        | 19,60  | 18,31 | 39,9  | 9,2  | 18,40   | 16,67 | 37,5  | 8,3  |
| 3  | Ortocuarcitas <sup>(1)</sup>                     | 22,40  | 25,12 | 45,7  | 12,6 | 21,70   | 22,47 | 44,2  | 11,2 |
| 4  | Toba <sup>(2)</sup>                              | 22,70  | 26,47 | 46,3  | 13,2 | 21,20   | 19,32 | 43,2  | 9,7  |
| 5  | Aglomerado andesítico zeolitizado <sup>(2)</sup> | 20,90  | 24,30 | 42,6  | 12,2 | 18,20   | 18,40 | 37,1  | 9,2  |
| 6  | Traquiandesita zeolitizada <sup>(2)</sup>        | 22,30  | 27,61 | 45,4  | 13,8 | 19,80   | 21,00 | 40,4  | 10,5 |
| 7  | Mordenita-clinoptilolita <sup>(3)</sup>          | 17,70  | 15,21 | 36,1  | 7,6  | 20,00   | 12,28 | 40,8  | 6,1  |
| 8  | Mordenita-clinoptilolita <sup>(4)</sup>          | 16,00  | 19,65 | 32,6  | 9,8  | 18,50   | 16,35 | 37,7  | 8,2  |
| 9  | Bentonita <sup>(5)</sup>                         | 23,90  | 21,07 | 48,7  | 10,5 | 23,50   | 10,81 | 47,9  | 5,4  |
| 10 | Andesita piroxénica <sup>(5)</sup>               | 23,50  | 24,54 | 47,9  | 12,3 | 21,30   | 19,23 | 43,4  | 9,6  |
| 11 | Toba dacítica <sup>(5)</sup>                     | 23,30  | 16,12 | 47,5  | 8,1  | 24,40   | 9,74  | 49,7  | 4,9  |
| 12 | Ceniza volcánica                                 | 19,20  | 17,06 | 39,1  | 8,5  | 20,60   | 12,94 | 42,0  | 6,5  |
| 13 | Ceniza volcánica tobácea                         | 21,40  | 11,85 | 43,6  | 5,9  | 25,00   | 7,32  | 51,0  | 3,7  |

Los resultados demuestran la gran disparidad de las muestras empleadas, posiblemente influenciado por su composición química, que condiciona su capacidad para reaccionar con el CaO en disolución y con la cal libre residual producida por la reacción de la interfase cemento-disolución (ver figura 2).

De este modo, la jerarquía de estos materiales, en lo que se refiere a su capacidad reactiva, se puede establecer de acuerdo con el esquema siguiente:

ceniza volcánica tobácea → toba dacítica → ceniza volcánica → Tejas de arcillas calcinadas y trituradas → mordenita-clinoptilolita → mordenita-clinoptilolita → bentonita → aglomerado andesítico zeolitizado → escoria volcánica → ortocuarcitas → andesita piroxénica → toba → traquiandesita zeolitizada.

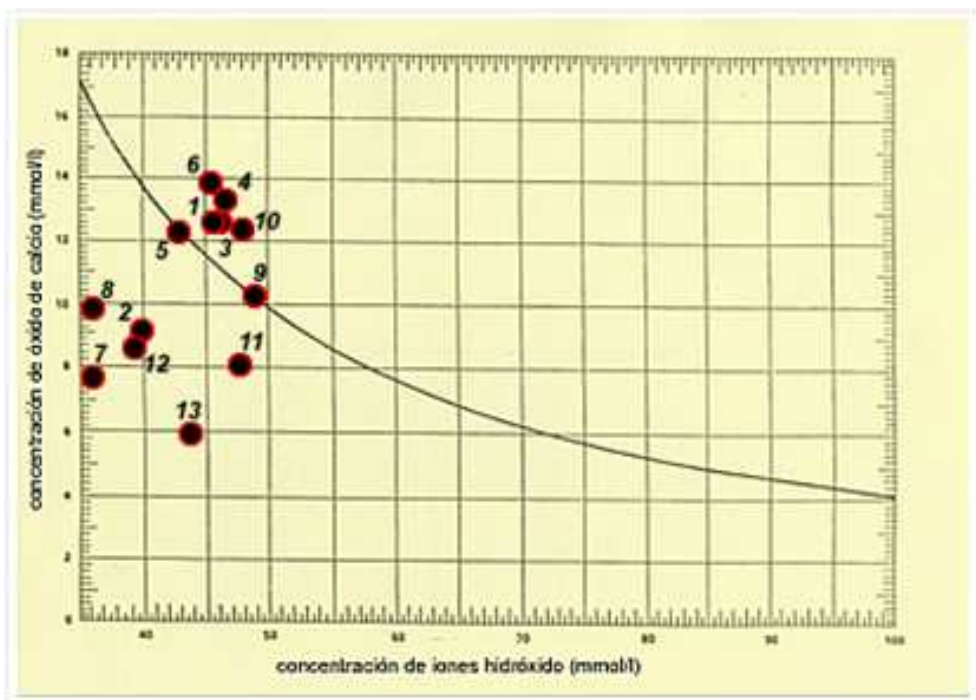


Figura N°2: Posición de las muestras analizadas por el método de ensayo químico de puzolanidad a 7 días, de acuerdo a los valores de concentración de los iones hidroxilo (en el eje de las abscisas) y de óxido de calcio (en el eje de ordenadas).

Al observar figura 1 es evidente que la muestra más reactiva es la 13 (ceniza volcánica tobácea), que ocupa la posición más profunda en el área ubicada bajo la curva isoterma de solubilidad a 40°C del hidróxido de calcio. Las muestras 2, 7, 8, 11 y 12 exhiben también un fuerte carácter puzolánico; mientras que las 5 y 9, respectivamente, quedan en el límite. Por su parte, 1, 3, 4, 6 y 10 no aportan respuestas reactivas a la edad de 7 días

Los trabajos de Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2007) y Costafreda, J.L. (2008), demuestran que las tobas dacíticas del sureste de España (Cabo de Gata) poseen altos contenidos en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , condición indispensable para que la reacción puzolánica con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sea muy activa a los 7 días. Asimismo, Calleja, J. (2002) puntualiza que estos compuestos, principalmente la alúmina, actúan como productos ácidos muy reactivos cuando entran en contacto con un medio de alta alcalinidad; según este autor, y comprobado posteriormente por Rabilero, A. (1988), el mecanismo de la reacción puzolánica consiste en una difusión, posiblemente muy lenta, de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  a través de la capa del producto de reacción, es decir, de la tobermorita formada alrededor de las partículas de puzolana; esta reacción heterogénea, entre la puzolana y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , podría clasificarse como del tipo sólido-solución, en la cual el hidróxido de calcio reacciona con la puzolana en la interfase entre el

reactivo (la puzolana) y el producto de reacción (tobermorita y otras fases) e inicialmente en la interfase sólido-solución.

#### *Resultados a 15 días:*

Las muestras ensayadas previamente a 7 días, por análisis químico de puzolanidad según norma, fueron reanalizadas por el mismo método para la edad de 15 días (norma UNE-EN196-5:2006). Los resultados obtenidos, según la figura 3, son sensiblemente diferentes a los analizados anteriormente.

A la edad de 15 días el ritmo de la reacción puzolánica se ha incrementando notablemente para todas las muestras estudiadas; en primer lugar, las muestras que a 7 días poseían menor actividad puzolánica se muestran más reactivas a los 15 días, mientras que las más reactivas a edades inferiores mantienen un comportamiento puzolánico cada vez más acentuado (ver figura 3).

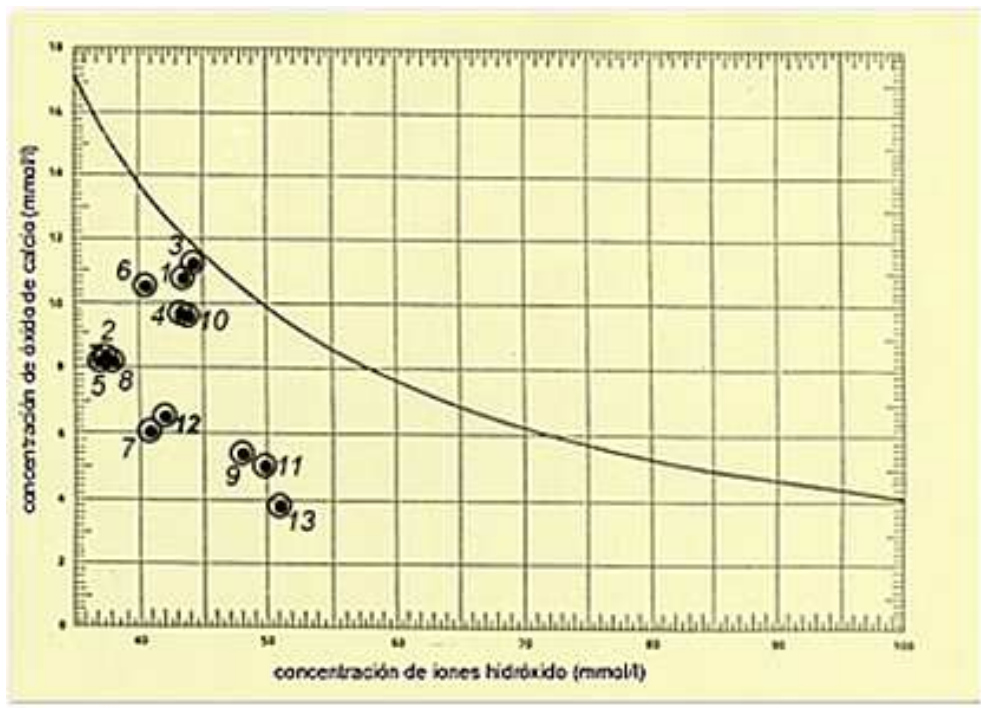


Figura N°3: Posición de las muestras analizadas por el método de ensayo químico de puzolanidad a 15 días, de acuerdo a los valores de concentración de los iones hidroxilo (en el eje de las abscisas) y de óxido de calcio (en el eje de ordenadas).

El aspecto más interesante que ofrece la posición de cada muestra analizada es la tendencia lineal de todos los valores, estableciéndose una normalización de los mecanismos de reacción en función del tiempo; este criterio pone de manifiesto que estas puzolanas poseen velocidades de reacción muy diferentes en los primeros estadios, cuyos valores tienden a la dispersión; por el contrario, con el transcurso del tiempo, fundamentalmente a los 15 días, se produce un reordenamiento en sus posiciones gráficas con un marcado carácter lineal (ver figura 4).

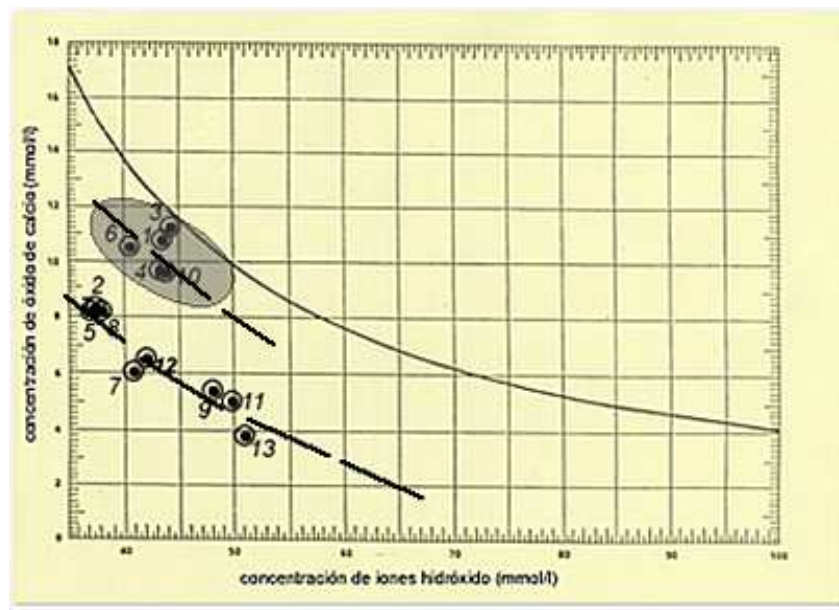


Figura N°4: Ubicación de las poblaciones de resultados obtenidos a 15 días a partir de las muestras analizadas por el método de ensayo químico de puzolanidad. Las líneas de tendencia, indican una regularidad sistemática y una dependencia lineal en el estado de la reacción puzolánica para todas las muestras a la misma edad.

Las líneas de tendencia a través de la población de resultados a 15 días muestran una regularidad marcada de la reactividad puzolánica; asimismo, una acusada inclinación, un cierto paralelismo con la curva de solubilidad y una tendencia tangencial hacia el eje de las abscisas, aspectos de gran relevancia, que pueden interpretarse como un sistema reactivo con suficiente energía para mantener el ritmo de la reacción durante un tiempo muy prolongado. Esta característica produce dos efectos: más fijación de cal libre y una neutralización de hidróxido de calcio en solución cada vez mayor, con lo cual se logra que este compuesto hidratado, sin propiedades cementantes y con una elevada afinidad a reaccionar con sulfatos, cloruros y otros agentes nocivos externos, quede fijado y transformado en tobermorita estable (Costafreda, J.L., 2008).



No se descarta que a edades mayores sigan formándose ciertas cantidades de hidróxido de calcio en solución como producto directo de la reacción de la interfase cemento-puzolana-agua, ya que la fijación, neutralización y transformación de este compuesto en tobermorita conlleva irremisiblemente a la formación de pequeñas cantidades de portlandita.

## **Conclusiones**

El carácter puzolánico de las muestras analizadas podría demostrarse también en las propiedades mecánicas de morteros preparados con los materiales analizados en este trabajo, por lo que se requiere de esta comprobación en trabajos sucesivos. Los actuales resultados permiten considerar la idoneidad de los materiales analizados para la posible fabricación de morteros y cementos puzolánicos.

El carácter reactivo de este material puzolánico aumenta en la medida en que lo hace el grado de finura ( $< 63 \mu$ ), dado que el radio de las partículas, como regla general, influye en la velocidad de reacción. De cara a los procesos industriales, estos materiales podrían molerse hasta granulometrías cercanas a las que posee el clínker pórtland, para lograr fraguados óptimos y altas resistencias mecánicas a cortas edades.

La reactividad puzolánica de las muestras ensayadas queda demostrada en los experimentos descritos en este trabajo mediante una disminución sensible del  $\text{Ca(OH)}_2$  y de la cal libre en disolución.

## **Bibliografía**

Calleja, J. (2002). Normas españolas UNE 2002 para cementos. *Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones* (IECA). 51 p.

Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). *Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid*. 515 p.

Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2007). Influencia de la zeolita de Cabo de Gata, Almería, en la evolución del fraguado de morteros de cemento. *XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales*, Oviedo. 20 p.

Földessy, J. y Costafreda, J.L. (1988). Prospección detallada escala 1:10.000 del yacimiento de zeolitas naturales de San Andrés, Holguín, Cuba. *Informe del Levantamiento Geológico Complejo 1:50.000 de la Brigada Cuba-Hungría. Ministerio de Industria Básica*. Cuba. pp. 25-45.

Rabilero, A. (1988). Las puzolanas. Cinética de reacciones. *Editorial Oriente*. Santiago de Cuba. 114 p.

Rosell, M. y Gayoso, R. (2001). Utilización de la zeolita como material de construcción. Experiencia cubana. *I Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción*. Red CYTED XIII-C. 10 p.

UNE-EN 196-5:2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos.